

Réduction du (+)-camphre par NaBH_4

Biblio : Drouin p101 (manip 17)

Montages : MC1, MC2, MC3, MC5

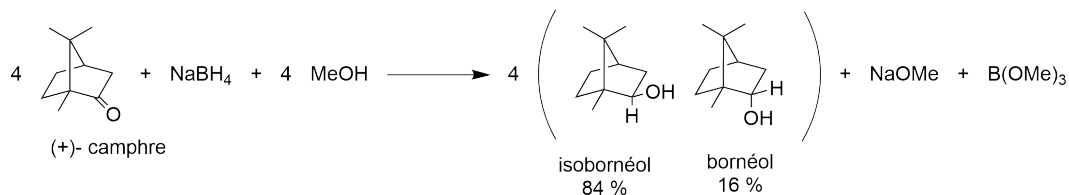


Figure 1: Equation bilan de la réduction

1 Produits :

- (+)-camphre
- tétrahydroborate de sodium
- méthanol (on peut faire le montage avec éthanol pour optimiser le solvant mais la cinétique fait que la réaction est bien plus difficile.
- dichlorométhane

Composés	M(g mol ⁻¹)	d	état	T_{fus}	T_{eb}	quantité	danger
(+)-camphre	152,24	/	solide	176 °C	204 °C	20,0 mmol = 3,05 g	hotte
NaBH_4	37,83	/	Solide	36 °C	/	/ 35 – 40 mmol = 1,5 g	Peser dans pilulier
MeOH	32,04	0,79	liquide	-98 °C	/	solvant	neurotoxique, sous hotte

2 Phases de manipulation :

- CPV
- lavage
- IR
- Point de fusion
- Pouvoir rotatoire

3 Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 50 mL, peser 3,05 g (20,0 mmol) de (+)-camphre. Ajouter un barreau magnétique et 15 mL de méthanol.

Agiter doucement jusqu'à dissolution du camphre, puis refroidir le ballon à $0 \pm 3^\circ\text{C}$ dans un bain d'eau glacée.

Dans un pilulier de 5 mL peser rapidement 1,5 g (environ 35-20 mmol) de tétrahydroborate de sodium et l'ajouter à la solution de camphre par petites portions de façon à maintenir la température du milieu réactionnel en dessous de 10°C .

A la fin de l'addition, agiter pendant 5 min à température ambiante, puis contrôler la disparition de la cétone par CPV. S'il reste du camphre, rajouter du tétrahydroborate de sodium après estimation sur le chromatogramme de la quantité de cétone déjà réduite, puis au bout de 5 min procéder à une nouvelle analyse du milieu réactionnel.

Quand tout le camphre a disparu, ajouter 6 mL d'eau et chauffer à 65°C (=reflux) le ballon muni d'un réfrigérant à eau. Un précipité blanc apparaît. Maintenir le ballon à cette température pendant 5 min pour obtenir une hydrolyse complète, puis refroidir dans un bain glace-eau.

Séparer le brut en deux.

Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter de 100 mL contenant 70 mL d'eau glacée. Rincer le ballon avec 10 mL de dichlorométhane et les ajouter à l'ampoule. Extraire la phase aqueuse, décanter et collecter la phase organique. Renouveler l'extraction de la phase aqueuse avec deux autres portions de 10 mL de dichlorométhane. Laver les phases organiques réunies avec 5 mL d'une solution aqueuse saturée d'hydrogencarbonate de sodium. Sécher sur sulfate de sodium anhydre.

Éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, à l'aide d'un bain-marie à température ambiante.

4 Caractérisations :

Mesure du pouvoir rotatoire : Dans un erlenmeyer de 25 mL, peser environ exactement 1,000 g de produit brut de réduction du camphre et dissoudre dans 2 mL d'éthanol absolu. Transvaser dans une fiole jaugée de 10 mL. Rincer l'erlenmeyer par des portions successives de 2 mL.

Proportion : la loi de Biot donne

$$\alpha = l(c_{borneol}[\alpha_{borneol}] + c_{isoborneol}[\alpha_{isoborneol}]) = l c_{tot}((1 - x_{isoborneol})[\alpha_{borneol}] + x_{isoborneol}[\alpha_{isoborneol}])$$

Donc

$$x_{isoborneol} = \frac{\alpha - l c_{tot}[\alpha_{borneol}]}{l c_{tot}([\alpha_{isoborneol}] - [\alpha_{borneol}])}$$

5 Interprétation :

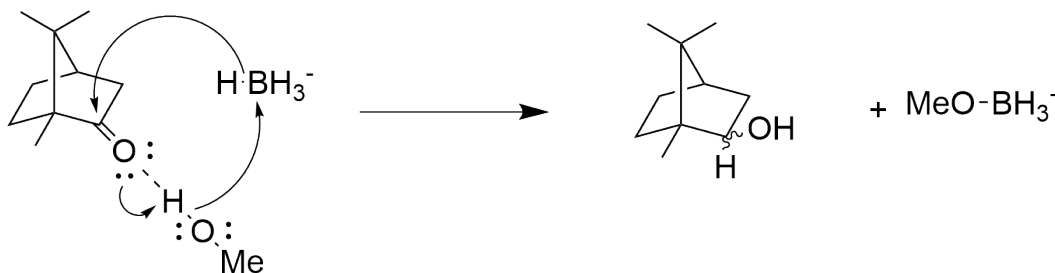


Figure 2: Mécanisme de la réaction

Mécanisme à 6 centres concerté, on a alors besoin d'un solvant polaire et protique.

Remplacement de MeOH par EtOH On est défavorisé cinétiquement car on forme avec le méthanol MeOBH_3^- le trihydruméthoxyborate est plus réducteur que le tétrahydroborate.

Isobornéol : attaque par le dessous : moins de gêne stérique (angle de Bürgi-Dunitz = 107°)

Lors de la réaction, dégagement gazeux : $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$ exothermique.

Réaction à 0°C car sinon on hydrolyse NaBH_4 par MeOH en NaBH_3OMe et H_2